

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246806

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09C 1/56

C09C 3/08

(21)Application number : 10-049223

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1998

(72)Inventor : KAMIMURA TOSHIFUMI

IGUCHI TSUKASA

SATAKE JUN

URAKI HISATSUGU

(54) WATERBORNE PIGMENT DISPERSION AND RECORDING SOLUTION FOR INK JETTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a waterborne pigment dispersion having excellent dispersibility and provide an ink for ink-jetting that comprises the pigment dispersion, shows stabilized ink-jetting from the nozzles without nozzle clogging and gives sufficient printing ink concentration.

SOLUTION: This waterborne pigment dispersion contains carbon black particles having their surfaces undergoing sulfonylation treatment in which the sulfonic acid groups on the carbon black surfaces are neutralized with ammonia or an amine to sulfonate groups. In a preferred embodiment, the average particle size of the carbon black is  $\leq 500$  nm, while the salt-forming amine is at least one selected from the group consisting of dimethylaminoethanol, diethylaminoethanol, monoethanolamine, triethylamine, and trimethylamine.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246806

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00
C 0 9 C 1/56		C 0 9 C 1/56
3/08		3/08

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-49223

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月2日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 上村 敏文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 井口 司

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 佐武 順

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体およびインクジェット用記録液

(57) 【要約】

【課題】分散性に優れた水性顔料分散体、およびその水性顔料分散体から成るノズルでの吐出安定性に優れ、目詰まりを起こさず、十分な印字濃度のインクジェット用インキを提供すること。

【解決手段】スルホン化表面処理カーボンブラックを含有する水性顔料分散体において、カーボンブラック表面に存在するスルホン酸基をアンモニア、もしくはアミン化合物と塩形成させ水性媒体中に分散してなる水性顔料分散体。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】カーボンブラックをスルホン化剤で処理することにより得られた粒子表面にスルホン酸基が導入された表面処理カーボンブラックをアミン化合物もしくはアンモニアと塩形成させ水性媒体中に分散してなる水性顔料分散体。

【請求項2】請求項1記載のカーボンブラックの平均粒径が500nm以下である請求項1記載の水性顔料分散体。

【請求項3】アミン化合物が水溶性アミン化合物である請求項1ないし2記載の水性顔料分散体。

【請求項4】アミン化合物がジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリメチルアミンからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項3記載の水性顔料分散体。

【請求項5】請求項1～4何れか記載の水性顔料分散体から成るインクジェット用記録液。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン化表面処理カーボンブラックを用いた水分散性に優れた水性顔料分散体、およびその水性顔料分散体から成るノズルでの吐出安定性の良好なインクジェット用記録液に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来よりインクジェット用記録液としては、特開昭53-61412号公報、特開昭54-89811号公報、特開昭55-65269号公報に開示されているように、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したものがよく用いられている。しかし、水溶性染料としては、記録液の安定性を得るため、水に対する溶解性の高いものが一般的に用いられており、インクジェット記録物の耐水性が悪く、水をこぼしたりすると容易に記録部分の染料のにじみを生じるという問題があった。これら水性インクジェット用記録液に要求される項目としては、

- ・にじみがなく高品位な記録画像が得られること、
  - ・記録液の乾燥、定着速度が速いこと、
  - ・ノズルや記録液流通経路で目詰まりせず、安定して記録液が吐出すること、
  - ・記録液の保存安定性が良いこと、
  - ・記録濃度が高いこと、
  - ・印刷物の耐候性、耐水性が良いこと
- 等が特に重要である。

【0003】このような耐水性の不良を改良するため、特開昭56-57862号公報に開示されているように、染料の構造を変えたり、塩基性の強い記録液を調整することが試みられている。また、特開昭50-49004号公報、特開昭57-36692号公報、特開昭59-20696号公報、特開昭59-146889号公

報に開示されているように、記録紙と記録液との反応をうまく利用して耐水性の向上を図ることも行われている。これらの方法は、特定の記録紙については著しい効果をあげているが、記録紙の制約を受けるという点で汎用性に欠け、特定の記録紙以外を用いた場合は、水溶性染料を使用する記録液では記録物の十分な耐水性が得られないことが多い。

【0004】また、耐水性の良好な記録液としては、油性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、溶剤の臭気や溶剤の排出の問題があり、環境上好ましくない。また、大量の記録を行う場合や装置の設置場所によっては、溶剤回収等が必要になるという問題がある。そこで、記録物の耐水性をよくするために、水系媒体に顔料を分散した記録液の開発が行われている。

【0005】従来、カーボンブラックを水中に分散させるため界面活性剤や分散剤、分散樹脂を用いてカーボンブラック表面を修飾して水性インキや水性塗料としている。しかしながら、酸化処理をしていないカーボンブラックは親油性で、水性のビヒクルと分散状態を保持させるため、分散剤や界面活性剤を製法の異なるカーボンブラックごとに選択し、分散条件を変えたり、前分散が必要であり、分散が容易ではないという問題がある。また、インクジェットの顔料型インキの場合、分散したインキがノズル部分で凝集し再分散が困難であり問題となっている。

【0006】そのため、分散安定性を改良するために種々の試みがなされており、その一つとしてカーボンブラックの酸化処理による親水化の改良がある。従来から、カーボンブラックの酸化処理法として、気相酸化としてはオゾン処理法やプラズマ処理法、液相酸化としては硝酸や過酸化水素水、または過塩素酸ソーダによる処理法が考案されている。一般的な酸化処理条件を比較すると気相酸化より液相酸化の方が効果が高く、液相酸化では過酸化水素水より硝酸の方が表面酸性度が増加し、親水性度が向上することが知られている。しかしながら、液相酸化では特に硝酸処理においてその処理されたカーボンブラックについて変異原生の問題が指摘されている。また、気相酸化においては、洗浄、汙過工程がないため安易である特徴を持つが、酸性度が低いために親水化が充分でないなど課題がある。

【0007】一方、インクジェット用の記録液においては、プリンターの高解像度化につれノズル径が細くなってきており、これに伴い顔料の粒子径を微細化し、分散安定化する必要が生じている。さらに、ノズルからの長時間にわたる連続吐出及び高速印字における吐出安定性、乾燥したインキの再溶解性も必要とされている。顔料分散剤や界面活性剤、分散樹脂を用いた水性顔料タイプのインクジェット用記録液は、普通紙への印字濃度が水性染料型記録液に比べ不十分であり、印字濃度を確保

するために顔料濃度を高める手段が高じられている。しかしながら、記録液の粘度高や再溶解性、吐出安定性の面で課題がある。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた分散安定性を持った水性顔料分散体を提供することである。さらに、その水性顔料分散体を用いたインクジェット用記録液の場合、インクジェット用記録液として要求されるノズルでの吐出安定性、再溶解性、さらに印字した場合に十分な印字濃度のあるカーボンブラックの水性インクジェット用記録液を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、カーボンブラックをスルホン化剤で処理することにより得られた、粒子表面にスルホン酸基などの酸性基が導入された表面処理カーボンブラックをアミン化合物ないしはアンモニアの何れか一つと塩形成させ水性媒体中に分散してなる水性顔料分散体を提供するものであり、それにより優れた分散安定性を持った水性顔料分散体および、その水性顔料分散体を用いたインクジェット用記録液により、インクジェット用記録液として要求されるノズルでの吐出安定性、再溶解性、さらに、印字した場合に十分な印字濃度のあるカーボンブラックの水性インクジェット用記録液を提供することにある。

#### 【0010】

【発明の実施形態】本発明の水性顔料分散体またはインクジェット用記録液に使用されるカーボンブラックは、カーボンブラックをスルホン化剤で処理することにより得られた、粒子表面にスルホン酸基が導入された表面処理カーボンブラックである。

【0011】本発明に用いるカーボンブラックとしては、ファーンズブラック、アセチレンブラック、チャネルブラックのいずれも使用でき、特に限定はない。また、通常行われているオゾン処理、プラズマ処理、液相酸化処理されたカーボンブラックも使用することができる。カーボンブラックとして具体的には、三菱化学社製のMA-7、MA-8、MA-100、#2200B、#2600、MCF88、No. 10B、No. 33、No. 40、No. 4000B、No. 52、CF-9等、キャボット社製のRegal 400R、660R、330R、MOGUL L等、デグサ社製のColor Black FW1、FW18、S170、S150、Printex U、35、55、85等、コロニヤカーボン社製のREVEN 1255等、東海カーボン社製の#7350F、#7400、#7550F、#8500F、#8300F等を例示できる。

【0012】使用するカーボンブラック粒子の粒径は通常インキや塗料用として使用するカーボンブラックの粒径範囲と同じであるが、好ましくは $50 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 0.01 \mu\text{m}$ である。さら

に、インクジェット用記録液に用いる場合は、水に分散させたときの平均粒径としての値は $10 \sim 150 \text{ nm}$ （レーザー散乱法による測定値）のものが良好である。

【0013】本発明におけるカーボンブラックの処理方法としては、カーボンブラックをスルホン化剤を用いて溶剤中で湿式反応する。反応系の分散溶剤は、スルホン化剤と反応することのない溶剤を選択すれば、通常の有機反応で行えるスルホン化反応が利用できる。スルホン化剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸などが用いられる。その他、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて不適当であったり、あるいは強酸の存在が好ましくない場合には、三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いてスルホン化を行うことができる（新実験化学講座、14巻、1773項、丸善）。反応性と反応時の分散安定性の面からアミド硫酸が特に望ましい。

【0014】本発明における反応溶剤は、具体的には、スルホラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、スルホン化剤との組み合わせで使用する溶剤が異なるが、カーボンブラックとの親和性、反応制御、反応時の分散安定性の面で、特にスルホランが望ましい。反応溶剤は場合により二種以上の溶剤を組み合わせることが可能である。

【0015】カーボンブラック粒子表面へのスルホン化反応は、溶剤やスルホン化剤により大きく異なるが、スルホン化剤としてアミド硫酸を使用する場合においては、反応温度 $95 \sim 200^\circ\text{C}$ 、反応時間3時間以上、好ましくは $110 \sim 160^\circ\text{C}$ 、8時間以上で攪拌しながら反応させる。その際、カーボンブラックは微分散された状態で均一に反応させることが好ましいため、反応前にカーボンブラックを溶剤中で粉砕、分散により一次粒子程度までほぐすか、または反応中に分散と併用しながら処理することが望ましい。

【0016】一般に、反応処理前または反応中に用いる粉砕装置および分散機としては、ペイントコンディショナー（「レッドデビル」や「スキャンデックス」の商品名で市販されているもの）、ボールミル、サンドミル（「ダイノーミル」等）、アトライター、パールミル、コボールミル、ホモミキサー、ホモジナイザー（「クレアミックス」等）、マイクロフルイタイザー、ナノマイザー等を用いることができるが、反応中で用いる場合は、耐酸性構造の仕様にする必要がある。ミル媒体としては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、磁性ビーズ、ステンレスビーズ等が用いられるが、特に反応中で分散機を用いる場合は分散装置と同様、酸による腐食の心配がないセラミック系を用いる必要がある。

【0017】本発明におけるカーボンブラックとスルホン化剤の反応は、カーボンブラックの粒子表面に存在す

る化学構造中の芳香族環にスルホン基が導入されるFriedel-Crafts反応であると考えられる。この反応で、カーボンブラック表面にスルホン基が導入された表面処理カーボンブラックは、親水性が著しく向上し、表面処理カーボンブラック（明細書中の表面処理カーボンブラックとは、本発明のカーボンブラック粒子表面をスルホン化処理したものをさす。これ以降単に表面処理カーボンブラックと略す。）自体で良好な水分散性を示し、酸性染料の様な化学的性質を持つことによって水分散性が向上したと考えられる。

【0018】反応後の表面処理カーボンブラックは、反応液を大量の水に投入することで、酸析により表面処理カーボンブラックを取り出すことができる。その後の洗浄、精製は、取り出したペーストを再分散し、鉬酸（硫酸または、好ましくは塩酸）を用いてpHを2以下に調整した水分散液として濾過、洗浄を繰り返す。次いで、大量の水でスラリーを再分散させたものを、限外濾過等の膜処理、または遠心分離装置により洗浄、精製した表面処理カーボンブラックペーストとして得ることができる。この水易分散カーボンブラックペーストは、熱乾燥により粉体顔料とすることが可能であるが、水分散体または水系インクジェット用記録液としては水ペーストまたは水ウエットケーキの状態で用いることが望ましい。

【0019】得られた表面処理カーボンブラックの水分散体は、カーボンブラック表面の官能基が酸性基であることから、それ自体で優れた分散安定性を示すが、顔料分散体に塩基性化合物を加え酸性基の少なくとも一部を塩基性化合物で中和し、塩形成することにより分散安定性がさらに向上する。この現象は、DLVO理論に基づいた電気二重層の重畳に伴う静電斥力によるもので、表面電荷が負電荷の顔料の場合、塩基性側で分散安定化効果が高まることを示唆している。塩基性化合物には、アルカリ金属、アンモニア、アミン化合物などがあり、何れの場合も水性顔料分散体の分散安定性が向上し、インクジェット記録液におけるノズルからの吐出安定性、ノズルの目詰まり防止特性が向上する。

【0020】しかしながら、紙に印字した後の耐水性の面では、塩基性化合物としてはアルカリ金属よりもアンモニアもしくはアミン化合物の方が望ましい。これは、金属化合物の場合、揮発しないため紙に印字後も水への溶解性が高く、耐水性が低くなるためである。そのため塩基性化合物としては、アンモニア、水溶性アミン化合物が好ましく、水溶性アミン化合物としてはアルキル置換アミンとアルカノールアミンが挙げられる。具体的には、炭素数1～4のアルキル基で置換されたアミン化合物としては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミンが挙げられ、炭素数1～

3のアルカノール基で置換されたアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロパノールアミンが挙げられ、炭素数1～4のアルキル基及び炭素数1～3のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミンとしては、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミンが挙げられる。その他の水溶性アミン化合物としては、N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパンなどが挙げられる。

【0021】これらの塩基性化合物は、二種以上組み合わせる使用することが可能である。但し、カーボンブラック表面に導入された全ての酸性基を中和する必要はなく、使用するアミン化合物の揮発性や塩基性度、水溶解性などを考慮して酸性基の一部を中和することで、分散安定性とインキの再溶解性を維持しながら、印字後の耐水性を向上させることが可能である。

【0022】表面処理カーボンブラックの分散粒径は、レーザー光散乱粒度分布計により測定した平均粒径が20～300nm、かつ500nm以上の粗大粒子が全粒子の3重量%以下、さらには平均粒径が50～200nm、500nm以上の粗大粒子が2重量%以下であることが好ましい。平均粒径が小さすぎると記録液の粘度が高くなったり、安定性を損なう危険があり、また、大きすぎるとインクジェット用記録液としての吐出安定性を損なったり、沈殿を生ずる等の欠点がある。また、粗大粒子が多いと、インクジェット用記録液としてノズルの詰まりや吐出の不安定性につながり、沈殿が生ずるなどの問題が発生する。なお、粗大粒子は、少なければ少ないほど良く、全く含まれていないことが最も好ましい。

【0023】本発明の表面処理カーボンブラックは、インクジェット用記録液100重量部中に0.5～10重量部、さらには2～5重量部含まれていることが好ましい。カーボンブラックが少なすぎると記録液としての十分な濃度が得られず、また、多すぎると記録液として要求される吐出安定性、ノズルの耐目詰まり性が損なわれる。

【0024】表面処理カーボンブラックの水系分散体は、保存安定性、インクジェット用記録液としての吐出安定性、再溶解性を有しているが、中和アミンを本発明の水溶性アミンを用いて、印字後に揮発させることである程度の耐水性を向上させても、顔料単体での紙上での定着性は悪く、耐水性についても充分ではない。そこで、紙への定着性、インキ塗膜の耐水性を与えるために、バインダー樹脂の添加が必要になる。バインダー樹脂としては、水溶性樹脂と水分散性樹脂に大別でき、それぞれアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂、

石油系樹脂、フッ素系樹脂等の樹脂および水分散性樹脂が挙げられる。

【0025】水分散性樹脂の分散粒径は、重合操作や界面活性剤等により種々変えることができ、通常は数十～数千nmの粒径のものが得られる。ノズルでの目詰まりを無くすためには、レーザー光散乱粒度分布計により測定した水分散性樹脂の平均粒径が20～300nm、かつ500nm以上の粗大粒子が全樹脂粒子の3重量%以下、さらには平均粒径が50～200nm、かつ500nm以上の粗大粒子が全樹脂粒子の2重量%以下であることが好ましい。水溶性樹脂または水分散性樹脂は、インクジェット用記録液100重量部に0.05～5重量部、さらには0.1～3重量部含まれることが好ましい。樹脂が少なすぎると満足な耐水性が得られ難く、また、多すぎるとインクジェット用記録液として必要な吐出安定性を損ない、また、ノズルの目詰まりなどの障害がでる。

【0026】本発明のインクジェット用記録液には、表面張力調整用、紙への浸透性の調整用として、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤や高分子界面活性剤を用いることができる。界面活性剤は、界面活性剤を用いてカーボンブラックの分散を行うインクジェット用記録液に対しては、記録液の安定性、紙に対する浸透性に効果があったが、表面に酸性基導入の処理をしたカーボンブラックに対しては、界面活性剤の添加量が多いとカーボンブラックの分散安定性を損なうことがある。

【0027】アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリアルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が例示できる。

【0028】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性界面活性剤が例示できる。

【0029】カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が例示できる。両イ

オン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミノオキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。高分子界面活性剤としては、アクリル系水溶性樹脂、スチレン/アクリル系水溶性樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド樹脂等が例示できる。界面活性剤は、必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、高分子界面活性剤等の2種以上を併用しても良い。

【0030】本発明の水性顔料分散体およびインクジェット用記録液は、水系媒体中に、表面処理カーボンブラック、水系樹脂、および必要に応じてその他の添加剤により構成される。水系媒体とは、水、水と混和可能な有機溶媒およびそれらの混合物を表し、水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水ないし蒸留水を、水性顔料分散体またはインクジェット用記録液の49～95重量%の範囲で用いられる。水性溶剤とは本明細書中で水と混和可能な有機溶剤を表し、インクジェット用記録液としてのノズル部分での乾燥、記録液の固化を防止し、安定な記録液の噴射およびノズルでの経時の乾燥を防止するものであり、単独ないし混合して記録液の1～50重量%、好ましくは2～25重量%の範囲で用いられる。

【0031】水性溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,2-ヘキサジオール、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン等を例示できる。また、記録液の乾燥を速める目的においては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も用いることができる。

【0032】本発明のインクジェット用記録液には、必要に応じて下記の様な種々の添加剤を用いることができる。記録液の被印刷体が紙のような浸透性のある材料のときは、紙への記録液の浸透を早め見掛けの乾燥性を早くするため浸透剤を加えることができる。浸透剤としては、水性溶剤で例示したジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アルキレングリコール、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、記録液の0～5重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で用いられる。浸透剤は上記使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け(プリ

ントスルー)を起こし好ましくない。

【0033】防腐剤は、記録液への黴や細菌の発生を防止する目的で添加し、防腐剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオン-1-オキサイド、ジンクピリジンチオン-1-オキサイド、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.05~1.0重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0034】キレート剤は、記録液中の金属イオンを封鎖するものであり、ノズル部での金属の析出や記録液中での不溶解性物の析出等を防止するものであり、エチレンジアミンテトラアセティックアシド、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのジアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのテトラアンモニウム塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.005~0.5重量%の範囲で用いられる。

【0035】また、記録液のpHを調整し、記録液の安定ないし、記録装置中の記録液配管との安定性を得るため、アミン、無機塩、アンモニア等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。また、記録液の吐出時あるいは配管内部での循環、移動、あるいは記録液の製造時の泡の発生を防止するため消泡剤を添加することもできる。

【0036】本発明のインクジェット用記録液は、表面処理カーボンブラックおよび水系樹脂を水系媒体中に分散し、適宜水で希釈、他の添加剤を混合することにより製造できる。分散は、ディスパー、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機等を用いて行うことができる。また、混合攪拌は通常の羽を用いた攪拌機による攪拌のほか、高速の分散機、乳化機等により行うことができる。

【0037】混合された記録液は、希釈の前または後に、孔径0.65 $\mu$ m以下のフィルター、さらには孔径0.45 $\mu$ m以下のフィルターにて十分濾過することが好ましい。フィルター濾過に先立ち遠心分離による濾過を行うこともでき、これにより、フィルター濾過における目詰まりを少なくし、フィルター交換を少なくできる。記録液は、記録装置の方式にもよるが、粘度0.8~15cP(25℃)の液体として調整することが好ましい。表面張力は、25~60dyn/cmに調整することが好ましい。pHは、特に制約されないが4~12の範囲が好ましく、7~9の弱アルカリ性が特に好ましい。

【0038】本発明の水性顔料分散体は、インクジェット用記録液の他、印刷インキ、塗料、化粧品、筆記用インキ、トナー、液体现像剤、電子写真用材料など広範囲の分野に利用が可能である。

【0039】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。実施例中、部および%は、それぞれ重量部および重量%を表す。なお、実施例、比較例で得られた水性顔料分散体の粒径および粘度の測定方法、保存安定性、乾燥粉体の再溶解性、インクジェット用記録液の粒径、粘度、保存安定性、吐出安定性、耐水性、耐目詰まり性の評価は下記の方法で行った。

【0040】(1) 粒径

レーザー回折方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)を用いて測定し、平均粒径、500nm以上の粗大粒子の含有率を算出した。

(2) 粘度

振動式粘度計(山一電気社製「VM-1A」)で25℃における粘度を測定した。

【0041】(3) 保存安定性

水性顔料分散体またはインクジェット用記録液を50℃で3ヶ月保存後の粒径および粘度の変化から保存安定性を評価した(○:粒径の変化15nm未満かつ粘度の変化0.2cP未満、×:粒径の変化15nm以上または粘度の変化0.2cP以上)。

(4) 起泡性

50mlの蓋付きスクリー管に水性顔料分散体を30ml加え、上下に20回程激しく振り、3分後の泡の状態で起泡性を評価した(◎:泡が消失、○:泡がスクリー管内面に少し、△:泡が全面にあり起泡高さ3mm未満、×:泡が全面にあり起泡高さ3mm以上)。

(5) 吐出安定性

インクジェット用記録液をインクジェットプリンター(エプソン社製「HG-5130」)のカートリッジに詰めて、普通紙(ゼロックス社製「K」)に印字を行い、吐出安定性を評価した。(○:ノズルから120分以上安定に連続吐出する、△:連続吐出120分以内で液滴の着弾位置に乱れが生ずる、×:ノズルから安定に吐出しない)。

【0042】(6) 耐水性

(4)で得られた印字物を、水に濡らしたのち指で擦り、印字物の変化を目視で評価した(○:インキの滲み、剥がれが認められない、×:インキの滲み、剥がれが認められる)。

(7) 耐目詰まり性

(5)と同様にして印字後にプリンタのキャップを外し、1時間後に再度印字を行い、目詰まりの有無を評価した(○:ノズルの目詰まり無し、×:ノズルの目詰まり有り)。

【0043】実施例1

カーボンブラック顔料(東海カーボン(株)社製「#7550F」)200gをスルホラン300ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸10gを添加して140~150℃で10時間攪拌した。得られた

スラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、12000rpmで遠心分離機により表面処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、限外濾過により顔料濃度20重量%に濃縮した。この水性顔料分散体は、pH4.5～5.5と弱酸性を示した。

#### 【0044】実施例2

実施例1で得られた顔料分散体に、ジメチルアミノエタノールを加え、pHを9～10に調製し、限外濾過により顔料濃度20重量%に濃縮した。

#### 【0045】実施例3

カーボンブラック顔料（三菱化学（株）社製「三菱カーボン#2600」）200gをスルホラン400ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸10gを添加して140～150℃で12時間攪拌した。得られたスラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、12000rpmで遠心分離機により表面処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、限外濾過により顔料濃度20重量%に濃縮した。この水性顔料分散体は、pH4.5～5.5と弱酸性を示した。

#### 【0046】実施例4

実施例3で得られた顔料分散体に、アンモニア水を加え、pHを9～10に調製し、限外濾過により顔料濃度20重量%に濃縮した。

#### 【0047】実施例5

カーボンブラック顔料（デグサ社製「プリンテックス#85」）150gをスルホラン400ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸15gを添加して140～150℃で10時間攪拌した。得られたスラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、12000rpmで遠心分離機により表面処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、限外濾過により顔料濃度10重量%に濃縮した。この水性顔料分散体は、pH4.5～5.5と弱酸性を示した。

#### 【0048】実施例6

実施例5で得られた顔料分散体に、モノエタノールアミンを加え、pHを9～10に調製し、限外濾過により顔料濃度20重量%に濃縮した。

#### 【0049】比較例1

カーボンブラック顔料（東海カーボン（株）社製「#7

550F」）100g、高分子界面活性剤（ジョンソンポリマー（株）製「ジョンクリルPDX-6101」、アクリル系水溶性樹脂水溶液、固形分27.5%）100g、イオン交換水300gを横型サンドミルにて5時間分散して、顔料濃度20%、の水性顔料分散体を得た。

#### 【0050】比較例2

カーボンブラック顔料（三菱化学（株）社製「三菱カーボン#2600」）100g、アニオン界面活性剤（花王（株）製「エマル20C」、固形分約25%）80g、イオン交換水320gを、横型サンドミルにて5時間分散して、顔料濃度20%の水性顔料分散体を得た。

#### 【0051】比較例3

カーボンブラック顔料（デグサ社製「プリンテックス#85」）100g、アニオン界面活性剤（花王（株）製「エマル20CM」、固形分約25%）80g、イオン交換水320gを、横型サンドミルにて5時間分散して、顔料濃度20%の水性顔料分散体を得た。

#### 【0052】

【表1】

	平均粒径 (nm)	500nm以上 (%)	保存安定性	起泡性
実施例1	110	<1	60日以上	◎
実施例3	120	<1	40日以上	◎
実施例5	140	<1	40日以上	◎
実施例2	100	<1	90日以上	○
実施例4	120	<1	60日以上	○
実施例6	130	<1	60日以上	○
比較例1	110	<1	40日以上	×
比較例2	150	<1	40日以上	×
比較例3	120	<1	40日以上	△

【0053】（実施例7～9、比較例4～6）表2に示す組成の原料を攪拌槽に仕込み、ディスペーにより攪拌、混合を行った後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過し、インクジェット用記録液を得た。得られたインクジェット用記録液について、粒径および粘度を測定し、保存安定性、吐出安定性、耐水性、耐目詰まり性を評価した。結果を表2に示す。

#### 【0054】

【表2】

記録液		実施例			比較例		
		7	8	9	4	5	6
顔料分散体	種類	実施例 2	実施例 4	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	量 (部)	20	20	20	20	20	20
	平均粒径 (nm)	100	120	130	110	150	120
	500nm以上 (%)	<1	<1	<1	<1	2	<1
樹脂水溶液 (部)		3	3	3	3	3	3
グリセリン (部)		10	15	20	15	15	15
エチレングリコール (部)		5	0	0	0	5	0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル (部)		5	0	0	0	5	0
活性剤 A (部)		0.1	0	0.1	0	0	0.1
活性剤 B (部)		0	0	0.5	0	0.1	0
防黴剤 (部)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水 (部)		56.8	61.9	56.3	61.9	51.8	61.8
記録液の特性	平均粒径 (nm)	100	115	125	110	140	110
	粘度 (cps)	1.5	1.7	1.9	1.6	2.0	1.8
	保存安定性	○	○	○	△	×	○
	吐出安定性	○	△	△	×	×	△
	耐水性	○	○	○	○	×	○
	耐目詰まり性	○	○	○	×	×	×

【0055】水溶性樹脂溶液：ジョンソンポリマー（株）製スチレン／アクリル系水溶性樹脂水溶液、「ジョンクリルJ-62」、固形分約34%

活性剤A：花王（株）製アニオン性界面活性剤「エマル20C」、固形分約25%

活性剤B：花王（株）製アニオン性界面活性剤「ベレックスOT-P」、固形分約70%

防黴剤：ゼネカ（株）製「ブラクセルGXL」

【0056】

【発明の効果】本発明の水溶性顔料分散体は、インクジェ

ット用記録液に用いた場合に、優れた耐水性、保存安定性を有し、ノズルでの目詰まりが無く、長期にわたり安定な吐出を与える。また、紙に印字した印字品位において十分な濃度を有し、染料タイプと比べて耐光性に優れている。そのため、オフィスにおける書類作成、郵便物の宛名書き、ダンボールのマーキング、ナンバーリング、バーコード付与等の分野でカラー化印字物として広範囲な分野で利用できる。さらに、水性顔料分散体は、グラビアインキ、水性塗料、その他印刷インキ分野にも分散剤を含まない状態で用いることが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 浦木 久嗣

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内